

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-279810

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

B01J 23/54

B01D 53/94

B01J 23/58

F01N 3/08

F01N 3/24

F01N 3/28

(21)Application number : 11-089011

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 30.03.1999

(72)Inventor : YOSHIDA TAKESHI

UENO HIDEAKI

IKEDA YASUO

SENDA KOJI

## (54) CATALYST FOR CLEANING OF EXHAUST GAS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve durability by controlling a drop of a NO<sub>x</sub>-occluding capacity in the case of using an alkali metal as a NO<sub>x</sub>-occluding element.

SOLUTION: This catalyst contains a base material, a catalyst-carrying layer covered on a surface of the base material, and a noble metal and an alkali metal which are supported by the catalyst-carrying layer. In this case, silicon is contained in a porous oxide particle of the catalyst-carrying layer. The alkali metal is allowed to react with the silicon and held in the catalyst-carrying layer. Thereby, the alkali metal is inhibited from transferring into a cordierite-made base material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(10) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特出願公開 号

特開2000-279810

(P2000-279810A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51) IntCl'	識別記号	FI	7-73-7 (参考)
B 0 1 J 23/54	Z A B	B 0 1 J 23/54	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/84		23/58	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/58		F 0 1 N 3/08	A 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/08		3/24	E
3/24		3/28	3 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-89011

(22) 出願日 平成11年3月30日 (1999.3.30)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 吉田 健

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 植野 秀章

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 NO<sub>x</sub> 吸蔵元素としてアルカリ金属を用いた場合に、NO<sub>x</sub> 吸蔵能の低下を抑制し耐久性を向上させる。

【解決手段】 基材と、基材表面に被覆された触媒担持層と、触媒担持層に担持された貴金属及びアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、触媒担持層の多孔質酸化物粒子中にケイ素を含有させた。アルカリ金属がケイ素と反応して触媒担持層中に保持されるため、アルカリ金属がコーゼライト製の基材中へ移行するのが抑制される。

2/7

(2)

特開2000-279810

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、該基材表面に被覆されシリカを除く多孔質酸化物からなる触媒担持層と、該触媒担持層に担持された貴金属と、該触媒担持層に担持されたNO<sub>x</sub>吸蔵元素としてのアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、

該触媒担持層の該多孔質酸化物粒子中にはケイ素が含まれていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記触媒担持層にはチタニアを含み、前記ケイ素は該チタニアに含まれていることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

→ 【請求項3】 前記ケイ素は前記触媒担持層の前記基材に接する側に多く含まれていることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 基材と、該基材表面に被覆され多孔質酸化物からなる触媒担持層と、該触媒担持層に担持された貴金属と、該触媒担持層に担持されたNO<sub>x</sub>吸蔵元素としてのアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、該基材と該触媒担持層との間にはジルコニア層が形成されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は排ガス浄化用触媒に関し、詳しくはNO<sub>x</sub>吸蔵元素として少なくともアルカリ金属を担持したNO<sub>x</sub>吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、二酸化炭素による地球温暖化現象が問題となり、二酸化炭素の排出量を低減することが課題となっている。自動車においても排ガス中の二酸化炭素量の低減が課題となり、燃料を酸素過剰雰囲気で希薄燃焼させるリーンバーンエンジンが開発されている。リーンバーンエンジンによれば燃料の使用量が低減されるため、二酸化炭素の排出量を抑制することができる。

【0003】 ところでリーンバーンエンジンからの排ガス中の有害成分を浄化する場合、酸素過剰雰囲気であるがゆえにNO<sub>x</sub>の還元浄化が困難となる。そこで特開平5-317652号公報などには、貴金属とともにアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれるNO<sub>x</sub>吸蔵元素を担持したNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒が開示されている。このNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒を用い、リーン雰囲気の中でバルス状にストイキ〜リッチ雰囲気となるように混合気組成を制御すれば、HC及びCOの酸化とNO<sub>x</sub>の還元とを効率よく進行させることができ、高い浄化性能が得られる。

【0004】 つまりリーン雰囲気では排ガス中のNOが酸化されてNO<sub>2</sub>となり、NO<sub>x</sub>吸蔵元素と反応して吸蔵されるためNO<sub>x</sub>の排出が抑制される。そしてストイキ〜リッチ雰囲気となると、NO<sub>x</sub>吸蔵元素との反応物からNO<sub>x</sub>が放出され、それが排ガス中に存在するHCなどの還元成分

と反応して還元されるため、NO<sub>x</sub>の排出が抑制される。したがってリッチ〜リーンの全雰囲気中でNO<sub>x</sub>の排出を抑制することができる。

【0005】 このNO<sub>x</sub>吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒は、コーゼライトなどの耐熱性セラミックスあるいは金属箔などから形成されたハニカム形状の基材に、γ-アルミナなどの多孔質酸化物からなる触媒担持層を形成し、この触媒担持層に白金(Pt)などの貴金属とNO<sub>x</sub>吸蔵元素が担持されて構成されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところがNO<sub>x</sub>吸蔵元素としてアルカリ金属を用いた場合には、使用中にNO<sub>x</sub>吸蔵能が徐々に低下し、浄化性能の耐久性が低いという不具合があった。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、NO<sub>x</sub>吸蔵元素としてアルカリ金属を用いた場合に、NO<sub>x</sub>吸蔵能の低下を抑制し耐久性を向上させることを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、基材と、基材表面に被覆されシリカを除く多孔質酸化物からなる触媒担持層と、触媒担持層に担持された貴金属と、触媒担持層に担持されたNO<sub>x</sub>吸蔵元素としてのアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、触媒担持層の多孔質酸化物粒子中にはケイ素が含まれていることにある。

【0008】 また本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒の特徴は、基材と、基材表面に被覆され多孔質酸化物からなる触媒担持層と、触媒担持層に担持された貴金属と、触媒担持層に担持されたNO<sub>x</sub>吸蔵元素としてのアルカリ金属とを含む排ガス浄化用触媒において、基材と触媒担持層との間にはジルコニア層が形成されていることにある。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明者らは、NO<sub>x</sub>吸蔵元素としてアルカリ金属を用いた場合にNO<sub>x</sub>吸蔵能が徐々に低下する原因を鋭意調査した結果、触媒担持層中で基材との界面付近に存在するアルカリ金属が基材中へ移行して基材との反応物を形成することが明らかとなった。基材と反応したアルカリ金属はNO<sub>x</sub>吸蔵能が消失してしまうため、全体としてNO<sub>x</sub>吸蔵能が低下するのである。また基材自体も、アルカリ金属との反応物の生成により強度が低下することも明らかとなった。

【0010】 そこで本発明では、触媒担持層の多孔質酸化物粒子中にケイ素を含んでいる。アルカリ金属は一般にケイ素と反応し易いため、基材へ移行する前に触媒担持層中のケイ素と反応することで触媒担持層中に保持され、基材への移行が防止される。そしてケイ素とアルカリ金属との反応物は、アルカリ金属自体に比べれば低いものの比較的高いNO<sub>x</sub>吸蔵能を有している。したがってNO<sub>x</sub>吸蔵能の低下も抑制される。また少なくともケイ素

(3)

特開2000-279810

と反応する分だけアルカリ金属を過剰に担持しておけば、 $\text{NO}_x$ 吸蔵能の低下を一層抑制することができる。

【0011】さらに、アルカリ金属がケイ素と反応することで、高温時におけるアルカリ金属の蒸散も抑制することができる。ケイ素は、多孔質酸化物粒子中に金属Siあるいは $\text{SiO}_2$ として存在し、多孔質酸化物粒子からの離脱が規制された状態とすることが望ましい。ケイ素の存在形態としては、固溶体、複合酸化物などが例示される。多孔質酸化物粉末中に $\text{SiO}_2$ 粉末が物理的に混合されて存在している状態では、 $\text{SiO}_2$ 自体は酸性質が強いいため、初期からアルカリ金属の $\text{NO}_x$ 吸蔵能が低くなるため好ましくない。

【0012】ケイ素の含有量は、多くとも多孔質酸化物の50体積%とすることが望ましい。ケイ素の含有量が多孔質酸化物の50体積%を超えると、担持されているアルカリ金属の大部分がケイ素と反応するため、アルカリ金属を過剰に担持させていない場合には $\text{NO}_x$ 吸蔵能が低下してしまう。アルカリ金属の基材への移行を阻止するとともに、アルカリ金属とケイ素との反応を抑制できれば、 $\text{NO}_x$ 吸蔵能をさらに向上させることができる。したがってケイ素は、触媒担持層の基材に接する側に多く含まれていることが望ましい。このようにすれば、触媒担持層の排ガスと接触する表面側ではアルカリ金属が未反応の状態が存在しているため高い $\text{NO}_x$ 吸蔵能を確保でき、かつ基材との界面ではアルカリ金属の基材への移行を阻止することができる。ただし、アルカリ金属が未反応のまま表面に存在すると、高温時に蒸散して $\text{NO}_x$ 吸蔵能が低下する場合がある。

【0013】ケイ素を触媒担持層の基材に接する側に多く含ませるには、触媒担持層中のケイ素濃度に厚さ方向の分布をもたせてもよいし、触媒担持層と基材との界面にケイ素を多く含むコート層を形成してもよい。また本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒では、基材と触媒担持層との間にジルコニア層が形成されている。ジルコニアはアルカリ金属と反応し難く、アルカリ金属が近接し難いという性質がある。そのためアルカリ金属はジルコニア層によって基材中への移行が阻止されるとともに、ジルコニアとの反応も抑制される。したがって基材への移行による $\text{NO}_x$ 吸蔵能の低下と、反応による $\text{NO}_x$ 吸蔵能の低下の両方が抑制されるため、高い $\text{NO}_x$ 吸蔵能を長期間維持することができる。

【0014】ジルコニア層の厚さは、少なくとも5 $\mu\text{m}$ とすることが望ましい。ジルコニア層の厚さがこれより薄くなるとアルカリ金属の基材への移行を規制することが困難となる。厚さの上限は特に制限されないが、あまり厚くすると剥離、またコスト等の観点から、40 $\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。多孔質酸化物としては、シリカを除きアルミナ、チタニア、ジルコニアなどから選ぶことができる。なおケイ素を含有させる多孔質酸化物としては、アルミナよりもチタニアの方が好ましい。チタ

ニアにより硫酸化合物が近接するのが防止されるため、アルカリ金属の硫酸被毒を抑制することができ耐久性が一層向上する。

【0015】基材としては、コーゼライト製などの耐熱性セラミックスから形成されたもの、あるいは鉄を主成分とするメタル製のものをを用いることができるが、本発明はコーゼライト製などの耐熱性セラミックスから形成された基材を用いる場合に有効である。メタル製の基材ではアルカリ金属の移行が生じないので、移行を抑制する手段を講じても意味がない。しかしながら、700℃以上の高温で使用される場合には、触媒担持層の多孔質酸化物粒子中にケイ素を含有したり、基材との界面にジルコニア層を形成したりしていても、コーゼライト製などの耐熱性セラミックスから形成された基材を用いているとアルカリ金属が基材中に移行する場合があるので、メタル基材を用いるのが特に有効である。

【0016】触媒担持層には貴金属が担持されている。貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ir及びRuの1種又は複数種を用いることができる。その担持量は、Pt及びPdの場合は基材120gに対して0.1~20.0gが好ましく、0.5~10.0gが特に好ましい。またRhの場合は、基材120gに対して0.01~80gが好ましく、0.05~5.0gが特に好ましい。基材容積1リットル当たり換算すれば、Pt及びPdの場合は0.1~20gが好ましく、0.5~10gが特に好ましい。またRhの場合は0.01~10gが好ましく、0.05~5gが特に好ましい。

【0017】 $\text{NO}_x$ 吸蔵元素としては、少なくともアルカリ金属を含めばよく、アルカリ土類金属、希土類元素など他の $\text{NO}_x$ 吸蔵元素を併用することもできる。アルカリ金属としてはLi、Na、K、Rb、Csなどを用いることができるが、本発明は特にKを用いた場合に効果的である。この $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の担持量は、一般に基材容積1Lあたり0.01~1モルの範囲である。

【0018】

【実施例】（実施例1）Siが5重量%含有され、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ と $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を原料としゾルゲル法によって調製されたアルミナ粉末100重量部と、ペーマイト3重量部と、硝酸アルミニウム水溶液45重量部と、イオン交換水180重量部を混合してスラリーを調製した。なお、アルミナ粉末中のSiは、金属Si又は $\text{SiO}_2$ としてアルミナ粒子中に離脱が防止された状態で含有保持されている。

【0019】次にコーゼライト製のハニカム基材（容積1.3L、セル密度400cpsl、壁厚4ミル）を用意し、このスラリー中に浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、乾燥・焼成してコート層を形成した。コート層の形成量は、ハニカム基材1Lあたり200gである。コート層を形成したハニカム基材を所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液中に浸漬し、引き上げて余分な液滴を吹き払った後、乾燥・焼成してPtを担持した。次いで所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を吸水さ

4/7

(4)

特開2000-279810

せ、蒸発・乾固してBaを担持し、さらに所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を吸水させ、蒸発・乾固してKを担持した。ハニカム基材1Lに対して、Ptは2g、Baは0.2モル、Kは0.2モル担持された。

【0020】得られた排ガス浄化用触媒を実験室用反応器に配置し、表1に示す組成のストイキモデル排ガスを触媒床温度800℃、ガス空間速度100,000h<sup>-1</sup>の条件で1

00時間流す耐久試験Aを行った。また上記耐久試験Aとは別に、表1に示す組成のモデルガスを、700℃の55秒～600℃のリーングス（A/F=22相当）5秒の周期で繰り返し50時間流す耐久試験Bを行った。

【0021】

【表1】

	H <sub>2</sub> %	CO ppm	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ppm	NO ppm	SO <sub>2</sub> ppm	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	N <sub>2</sub>
リーングス	0	1000	667	500	200	9.5	10.5	10	残部
ストイキガス	0	6000	667	500	200	10	0.6	10	残部

そして耐久試験後のそれぞれの触媒について、表2に示すモデル排ガスをガス空間速度100,000h<sup>-1</sup>の条件で導入し、触媒床温度350℃にて、リーングス（A/F=22）を59秒、リッチガス（A/F=10）を1秒の割合で繰り返す

野固気下において、NO<sub>x</sub>浄化率を測定した。結果を表3に示す。

【0022】

【表2】

	H <sub>2</sub> %	CO ppm	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ppm	NO ppm	SO <sub>2</sub> ppm	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	N <sub>2</sub>
リーングス	0	0	667	500	200	9.5	7	10	残部
リッチガス	0.15	6000	667	500	200	10	0	10	残部

（実施例2）ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末100gと、TiO<sub>2</sub>粉末100gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0023】（実施例3）ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末100gと、Siを10重量%含有しTi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>とSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を原料としてゾルゲル法により調製されたTiO<sub>2</sub>粉末100gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0024】（実施例4）ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末100gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末100gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0025】（実施例5）ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末100gと、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末100gとな

るようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0026】（実施例6）ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末100gと、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0027】（実施例7）ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末100gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、Siを5重量%含有する実施例3と同様のTiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0028】（実施例8）ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末100gと、実施例7と同様のSiを5重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0029】（実施例9）ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、実施例1と

同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末50gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末100gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gとの混合粉末200gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0030】(実施例10) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末100gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gとの混合粉末200gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0031】(実施例11) ハニカム基材1Lあたりのコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末100gとなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして第1コート層を形成した。次いで $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末100重量部と、ペーマイト3重量部と、硝酸アルミニウム水溶液40重量部と、イオン交換水180重量部とからなるスラリーを用い、第1コート層をもつハニカム基材表面にさらに第2コート層を形成した。第2コート層は、ハニカム基材1Lあたり100g形成された。その後実施例1と同様にして触媒を調製し、同様に試験した結果を表3に示す。

【0032】(実施例12) ハニカム基材1Lあたりの第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0033】(実施例13) ハニカム基材1Lあたりの第1コート層のコート層の種類と量が、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末100gからなるようにし、かつ第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0034】(実施例14) ハニカム基材1Lあたりの第1コート層のコート層の種類と量が、実施例1と同様のSiを5重量%含有するアルミナ粉末50gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにし、かつ第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0035】(実施例15) ハニカム基材1Lあたりの第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>が50gの割合の混合粉末100gからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして

排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0036】(実施例16) ハニカム基材1Lあたりの第1コート層のコート層の種類と量が、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末100gからなるようにし、かつ第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>が50gの割合の混合粉末100gからなるようにしたこと以外は実施例11と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0037】(実施例17) ハニカム基材1Lあたりの第2コート層のコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末50gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>が50gの割合の混合粉末100gからなるようにしたこと以外は実施例14と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0038】(実施例18) ハニカム基材として、コージエライト製のものに代えて、鋼製の箔状の平板と波板とが重ねられて巻回されてなるメタル基材を用いたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0039】(実施例19) ハニカム基材として、コージエライト製のものに代えて、鋼製の箔状の平板と波板とが重ねられて巻回されてなるメタル基材を用い、メタル基材1Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末100gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末50gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0040】(実施例20) ハニカム基材として、コージエライト製のものに代えて、鋼製の箔状の平板と波板とが重ねられて巻回されてなるメタル基材を用い、メタル基材1Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末100gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末100gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gの割合の混合粉末200gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0041】(実施例21) ハニカム基材として、コージエライト製のものに代えて、鋼製の箔状の平板と波板とが重ねられて巻回されてなるメタル基材を用い、メタル基材1Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末100gと、TiO<sub>2</sub>粉末50gと、実施例3と同様のSiを10重量%含有するTiO<sub>2</sub>粉末50gと、ZrO<sub>2</sub>粉末50gの割合の混合粉末200gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0042】(比較例1) ハニカム基材1Lあたりのコ

6/7

(6)

特開2000-279810

ート層の種類と量が、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末 200 gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

(比較例2) ハニカム基材1 Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末 100 gと $\text{TiO}_2$ 粉末 100 gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、

結果を表3に示す。

【0043】(比較例3) ハニカム基材1 Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末 180 gと $\text{SiO}_2$ 粉末 20 gとからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして排ガス浄化用触媒を調製した。そして実施例1と同様に試験し、結果を表3に示す。

【0044】

【表3】

	基材	基材1 Lあたりのコート層の組成(重量比)										耐久試験後の $\text{NO}_x$ 浄化率(%)	
		第1コート層					第2コート層					試験A	試験B
		$\text{Si-5/Al}_2\text{O}_3$	$\text{Si-5/TiO}_2$	$\text{Si-10/TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$		
実施例	1 コージェライト	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	50
	2 コージェライト	100	-	-	-	100	-	-	-	-	-	57	58
	3 コージェライト	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-	55	64
	4 コージェライト	100	-	100	-	-	-	-	-	-	-	55	56
	5 コージェライト	100	-	-	100	-	-	-	-	-	-	59	51
	6 コージェライト	100	-	-	50	50	-	-	-	-	-	59	51
	7 コージェライト	-	50	-	100	50	-	-	-	-	-	58	54
	8 コージェライト	-	50	-	100	-	50	-	-	-	-	57	54
	9 コージェライト	50	-	100	50	-	50	-	-	-	-	56	56
	10 コージェライト	50	-	-	50	100	50	-	-	-	-	62	55
	11 コージェライト	100	-	-	-	-	-	-	100	-	-	54	47
	12 コージェライト	100	-	-	-	-	-	-	50	50	-	55	60
	13 コージェライト	-	-	100	-	-	-	-	50	50	-	58	60
	14 コージェライト	50	-	50	-	-	-	-	50	50	-	54	61
	15 コージェライト	100	-	-	-	-	-	-	60	50	50	57	62
	16 コージェライト	-	-	100	-	-	-	-	50	50	50	58	62
	17 コージェライト	50	-	50	-	-	-	-	50	50	50	55	65
	18 メタル	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	68	63
	19 メタル	-	-	50	100	50	-	-	-	-	-	66	57
	20 メタル	-	-	100	100	-	50	-	-	-	-	67	63
	21 メタル	-	-	50	100	50	50	-	-	-	-	67	62
	22 コージェライト	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	1 コージェライト	-	-	-	200	-	-	-	-	-	-	46	38
	2 コージェライト	-	-	-	100	100	-	-	-	-	-	39	56
	3 コージェライト	-	-	-	180	-	-	20	-	-	-	29	30

【0045】<評価>例えば実施例1と比較例1との比較、及び実施例3と比較例2の比較より、触媒担持層にケイ素を含むことによって耐久試験A後の $\text{NO}_x$  浄化率が著しく向上していることがわかる。しかし比較例3のように $\text{SiO}_2$ を単に混合しただけでは、耐久試験A後の $\text{NO}_x$  浄化率が低い。これは、比較例3の触媒は初期から $\text{NO}_x$  浄化率が低いためである。

【0046】また例えば実施例1と実施例18とを比較すると、実施例18の方が耐久試験A後の $\text{NO}_x$  浄化率が高い。すなわちハニカム基材をメタル基材とすることにより、 $\text{NO}_x$  浄化能が一層向上していることがわかる。そして実施例11と実施例12~17とを比較すると、耐久試験B後の $\text{NO}_x$  浄化率は実施例12~17の方が高い。これは第2コート層に $\text{TiO}_2$ が存在しているため、硫酸化物の近接が規制され $\text{NO}_x$  吸蔵元素の硫酸被毒が抑制されたためと考えられる。

【0047】また実施例11と比較例1との比較より、実施例11の方が耐久試験A後の $\text{NO}_x$  浄化率が10%以上向上している。これはケイ素を基材に接する側に多く含ませたことによる効果である。

(実施例22)  $\text{ZrO}_2$ 粉末66重量部と、ジルコニアソル( $\text{ZrO}_2$ が20重量%) 75重量部とを混合してスラリーを調製し

た。

【0048】次にコージェライト製のハニカム基材(容量 1.3 L、セル密度 400cpsl、壁厚 4 ミル)を用意し、このスラリー中に浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、乾燥・焼成して第1コート層を形成した。第1コート層の形成量は、ハニカム基材1 Lあたり40 gである。この第1コート層が形成されたハニカム基材を用い、ハニカム基材1 Lあたりのコート層の種類と量が、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末 200 gからなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして第2コート層を形成し、本実施例の排ガス浄化用触媒を調製した。

【0049】<試験・評価>得られた実施例22の触媒と比較例1の触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、表1に示す組成のストイキモデル排ガス(A/F=14.6)を触媒床温度 800℃、ガス空間速度100,000h<sup>-1</sup>の条件で5時間流す耐久試験を行った。耐久試験後の触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、表2に示す組成のモデル排ガスを、ガス空間速度100,000h<sup>-1</sup>の条件で導入した。触媒床温度 300~600℃の範囲で、リッチガス定常状態からリーンガス定常状態にガスを切換えて排出ガスの $\text{NO}_x$  濃度が定常になるまでに、それぞれの触媒が吸蔵した $\text{NO}_x$  量( $\text{NO}_x$  飽和吸蔵量)を測定した。またリーンガス定

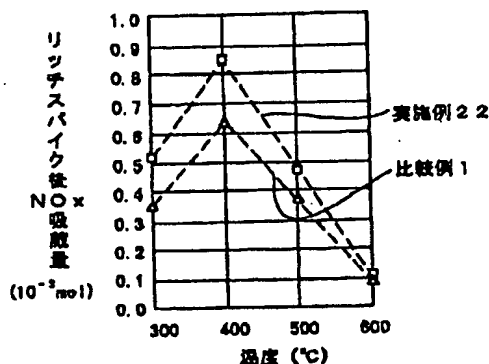
特開2000-279810

【0051】

【図面の簡単な説明】

【図2】耐久試験温度とリッチスパイク後のNO<sub>x</sub>吸着量との関係を示すグラフである。

【例 2】



102H

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内